

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. PERROTTE

1^{re} THÈSE. — L'ACIDE RICINIQUE DE KRAFFT ET LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES RICINOLÉATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le avril 1939, devant la Commission d'examen
25 AVR. 1939

MM. DUPONT, *Président.*

E. DARMOIS

MARQUIS

} *Examineurs.*

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

—
1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. PERROTTE

1^{re} THÈSE. — L'ACIDE RICINIQUE DE KRAFFT ET LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES RICINOLÉATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le avril 1939, devant la Commission d'examen

MM. DUPONT, *Président.*

E. DARMOIS	} <i>Examineurs.</i>
MARQUIS	

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS
6, rue de la Sorbonne

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

*Professeurs honoraire*s



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD
LAPICQUE.

G. BERTRAND
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL . . T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN . . T Chimie physique.
E. CARTAN . . T Géométrie supérieure.
A. COTTON . . T Recherches physiques.
J. DRACH . . T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ . T Zoologie.
M. GUICHARD . . T Analyse et mesures chimiques.
Paul MONTEL . . T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM . T Botanique.
G. JULIA . . . T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN . . T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY T Pétrographie.
H. BÉNARD . . T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY . . T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD . . T Géographie physique et Géologie dynamique.
Eugène BLOCH . T Physique.
G. BRUHAT . . T Physique théorique et Physique céleste.
E. DARMOIS . . T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE . . T Physique générale et Radioactivité.
A. DUFOUR . . T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER . . T Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND T Botanique.
M. JAVILLIER . . T Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY . . T Physiologie comparée.
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Henri VILLAT . . T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . T Géologie.
P. PASCAL . . . T Chimie générale.
M. FRÉCHET . . T Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON . . T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS. T Chimie organique.

H. BÉGHIN . . . T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER . . Physique (P. C. B.).
De BROGLIE . . T Théories physiques.
CHRÉTIEN . . . Optique appliquée.
P. JOB Chimie générale.
LABROUSTE . . Physique du Globe
PRENANT . . . T Anatomie et histologie comparées.
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
COMBES T Physiologie végétale.
GARNIER T Mathématiques générales.
PÉRÈS Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL . . . Chimie (P. C. B.).
LAUGIER T Physiologie générale.
TOUSSAINT . . . Technique Aéronautique.
M. CURIE Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD . . . T Hautes températures.
CHAZY T Mécanique rationnelle.
GAULT Chimie (P. C. B.).
CROZE Recherches physiques.
DUPONT T Théories chimiques.
LANQUINE . . . T Géologie structurale et Géologie appliquée.
VALIRON Mathématiques générales.
BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN Théories physiques.
VAVON Chimie organique.
G. DARMOIS . . Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
CHATTON T Biologie maritime.
AUBEL Chimie biologique.
J. BOURCART . . Géographie physique et Géologie dynamique.
M^{me} JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL . . . Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES . . . Enseignement de Physique.
GRASSÉ Biologie animale (P. C. B.).
PRÉVOST Chimie (P. C. B.).
BOULIGAND . . . Mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A MA FEMME

A MES PARENTS

À LA MÉMOIRE DE MONSIEUR LE PROFESSEUR G. URBAIN
Membre de l'Institut

A MONSIEUR R. MARQUIS
Sous-directeur de l'Institut de Chimie

En témoignage de profonde reconnaissance.

Ce travail a été exécuté dans le Laboratoire de
Perfectionnement de l'Institut de Chimie, sous
l'aimable férule de M. A. BARBOT.

La mort de M. G. URBAIN est survenue trop tôt
pour que cette thèse, retardée par des causes
diverses, pût être soutenue devant lui, qui avait
si aimablement accepté la présidence du Jury.



L'Acide Ricinique de Krafft et la décomposition thermique des Ricinoléates.

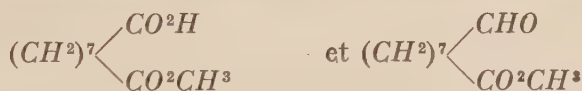
CHAPITRE I



ES travaux de HALLER et BROCHET (1) ont définitivement établi la constitution de l'acide ricinoléique.

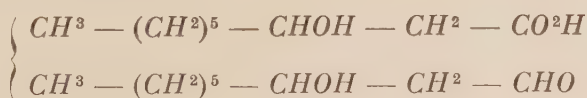
En faisant agir l'Ozone sur le ricinoléate de méthyle ces auteurs obtenaient un ozonide de formule brute $C^{19}H^{36}O^7$ qui se décomposait au contact de l'eau en donnant deux séries de composés.

1° Le monoazélate de méthyle et l'aldéhyde correspondante :



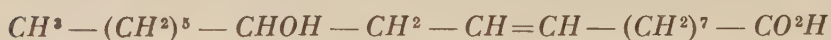
ou les acides provenant de l'hydrolyse de ces éthers.

2° L'acide β -hydroxypélargonique et l'aldéhyde correspondante :



(1) *C. R.*, **150**, 496 (1910).

Ces résultats les conduisaient à attribuer à l'acide ricinoléique la formule suivante qui n'est guère discutée aujourd'hui :



Expliquer les diverses réactions qu'on observe au cours de la pyrolyse des sels alcalins ou alcalino-terreux de l'acide ricinoléique, en admettant cette constitution, tel est l'objet du présent travail.

La décomposition thermique des sels de l'acide ricinoléique a été étudiée pour la première fois par BOUIS en 1851 (1). Ayant préparé la ricinolamide, il en avait voulu régénérer l'acide, et des opérations mal conduites avaient abouti à la décomposition de ce dernier. Désireux d'étudier plus à fond les produits de cette décomposition, il opéra directement sur un savon préparé à partir de l'huile de ricin et additionné d'un excès d'alcali. En chauffant à 250°, il distillait une huile incolore ou faiblement colorée en jaune, plus légère que l'eau. Le rendement atteignait 20 % du poids de l'huile mise en jeu. On observait en même temps un abondant dégagement d'hydrogène. Le résidu contenait, sous forme de sels alcalins, l'acide sébacique déjà découvert par THÉNARD, de l'acide palmitique et un acide liquide très coloré.

Le produit huileux ainsi obtenu distillait à 180°. Purifié au moyen de distillations répétées en présence de potasse caustique, il donnait à l'analyse des chiffres qui permettaient à BOUIS de lui attribuer la formule $C^{16}H^{18}O^2$ suivant le système de poids atomique de l'époque (actuellement : $C^8H^{18}O$). Il l'appela alcool caprylique et en prépara différents éthers.

BOUIS écrivait ainsi la réaction qui donnait lieu à la formation des deux produits principaux :



Les rendements qu'il obtenait étaient 25 % du poids de l'huile initiale pour l'acide sébacique et 20 % pour le distillat brut, ce qui correspond à 40 et 48 % de la théorie. Ces chiffres étaient

(1) BOUIS, *C. R.*, **33**, p. 105 (1851).

assez voisins pour justifier cette formule ; le volume d'hydrogène dégagé n'était pas mentionné.

Etant donné le petit nombre d'alcools (1) alors connus la découverte de BOUIS souleva un intérêt assez considérable si l'on en juge d'après le nombre des mémoires publiés sur cette question dans les années qui suivirent.

Les premiers WILLS (2) et RAILTON (3) indiquèrent avoir obtenu non l'alcool $C^8H^{18}O$, mais l'alcool $C^7H^{16}O$, se basant, le premier sur les résultats de la combustion, le second sur ceux de la mesure de densité gazeuse. Cependant MOSCHNIN, la même année, confirmait les résultats de BOUIS.

En 1855, LIMPRICHT (4) examinant à son tour le distillat obtenu en chauffant l'huile de ricin avec la potasse, constate qu'il se solidifie en contact d'une solution concentrée de bisulfite de potassium ou de sodium, en un mélange de cristaux dont il régénère ensuite le composé $C^{16}H^{34}O^2$ (notation de l'époque) qu'il nomme adlèhyde caprylique. BOUIS (5) signale la même année, qu'en chauffant le ricinoléate de sodium sec, exempt d'alcali, il obtient le même composé bouillant à 172°. Dans ces conditions il ne constate pas de dégagement d'hydrogène et, au lieu d'acide sébacique, il trouve dans le résidu un acide de formule $C^{10}H^{18}O^2$. Dans le cas présent la décomposition s'écrirait :



En 1857, STADELER (6) indique des résultats nettement différents. En chauffant le ricinoléate de sodium sec il obtient un liquide huileux clair se figeant complètement au contact d'une solution de bisulfite de soude. De la combinaison bisulfitique

(1) CAHOURS (*C. R.*, **39**, 259 (1854) mentionne en citant les travaux de WURTZ, les alcools suivants : méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique. Comme alcool de poids moléculaire élevé, on connaissait l'éthyl $C^{16}H^{34}O$, découvert par CHEVREUL dans l'huile de Spermaceti.

(2) *J. Chem. Soc. Lond.*, **6**, 307 (1853).

(3) *J. Chem. Soc. Lond.*, **6**, 205 (1853).

(4) *An. Chem. Pharm.*, **93**, 242 (1855).

(5) *C. R.*, **41**, 603 (1855).

(6) *J. Prakt. Chem.* (1), **72**, 242 (1857).

l'action des alcalis régénère un corps bouillant à 151° sous 740 mm de mercure : l'œnanthol.

NEISON (1), en 1874, expliquera ce fait par une différence de préparation du sel de sodium ; pensant que celui utilisé par STADELER a été préparé en faisant bouillir l'huile de ricin avec la solution alcaline destinée à la saponification, il réussit effectivement à partir d'un sel préparé de cette façon à obtenir de l'œnanthol, alors que le sel préparé suivant les indications de BOUIS fournissait le méthyl-héxyl-cétone.

Pour expliquer ces différences, il faudrait admettre que l'acide ricinoléique puisse figurer à l'état de sel sous deux formes différentes se décomposant l'une en donnant la méthyl-héxyl-cétone, l'autre l'œnanthol. Quoi qu'il en soit la question n'a pas été éclaircie.

En présence d'un excès de base, STADELER obtenait un liquide se combinant partiellement au bisulfite. Il retrouve la soi-disant aldéhyde signalée par LIMPRICHT qu'il reconnaît être la méthyl-héxyl-cétone. Le produit non combiné au bisulfite bout à 178° sous 740 mm de mercure. STADELER lui attribue la formule $C^7H^{16}O$. Les mêmes résultats furent obtenus par PETERSEN (2) en 1861.

Il était assez difficile à l'époque d'établir l'identité d'un composé liquide à la température ordinaire. Les résultats analytiques qui faisaient attribuer à l'alcool octylique de BOUIS, la formule d'un alcool heptylique pourraient être expliqués comme le fit NEISON, par la présence de traces d'eau dans le produit examiné. La meilleure méthode qui permit à l'époque d'être fixé sur la masse moléculaire d'un alcool semble être la transformation en amine dont on examinait le plati-chlorure. Déjà en 1854, CAHOURS (3) et SQUIRE (4) indépendamment l'un de l'autre, préparèrent un tel composé et s'accordèrent à attribuer à l'alcool découvert par BOUIS la formule $C^8H^{18}O$. En 1865, CHAPMAN (5) confirme ces résultats par la même méthode. Mais en l'appliquant

(1) *J. Chem. Soc. Lond.*, **27**, 507 (1874).

(2) *Anc. Chem. Pharm.*, **118**, 78 (1881).

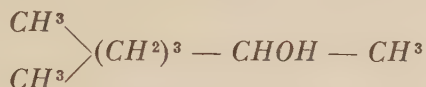
(3) *Loc. cit.*

(4) *J. Chem. Soc. Lond.*, **7**, 108 (1854).

(5) *J. Chem. Soc. Lond.*, **18**, 291 (1865).

aux têtes de distillation de l'alcool octylique, il obtint des amines dont les chloroplatinates donnaient à l'analyse des teneurs de platine trop faibles, ce qui semblait une présomption en faveur de l'existence de l'alcool heptylique.

SCHORLEMMER (1) en 1868 obtient à côté d'octène bouillant à 125° l'alcool caprylique ($E = 181^{\circ}$) il reconnaît que ce corps donne par oxydation ménagée au moyen du mélange sulfochromique, une cétone distillant entre 170 et 172° qu'il identifie au méthyl œnanthol. L'oxydation de ce dernier corps par le même réactif à chaud fournit un mélange d'acides acétique et caproïque. Il attribue à l'alcool caprylique la formule :



en se basant sur la comparaison des points d'ébullition de composés analogues déjà connus. Mais en 1891 BÉHAL (2) devait montrer que l'acide caproïque résultant de l'oxydation de la méthyl-hexyl-cétone était identique à l'acide caproïque normal de LIEBEN et ROSSI (3) qu'il avait le même point d'ébullition, et que son sel de calcium présentait les mêmes caractères et la même solubilité que le sel de calcium de l'acide normal. Ce qui justifie la formule actuellement admise :



Dans le but de rechercher l'alcool heptylique, SCHORLEMMER traita des produits distillant entre 160 et 178° par l'iode et le phosphore, et, distillant la produit de la réaction, n'y trouva que l'iodure d'octyle ($E\ 210-215^{\circ}$) et un carbure bouillant à 160°.

Il n'est cependant pas impossible que STADELER en particulier ait réellement obtenu l'heptanol, comme produit de décomposition du ricinoléate de sodium en présence d'un excès de soude.

(1) *Ann. Chem. U. Pharm. Liebigs*, **147**, 222 (1868).

(2) *Bull. Soc. Chim.* (2), **47**, 33 (1887) ; (3), **6**, 131 (1891).

(3) *Ann. Chem. u. Pharm. Liebigs*, **165**, 118.

L'analyse de ce produit donnait des résultats très voisins des chiffres théoriques.

C: Calculé	72,41	tr. 72,27	72,40
H: pour $C^7H^{16}O$	13,80	tr. 13,56	13,55

Alors que le produit obtenu par NEISON (1) et purifié suivant la même méthode que STADELER donnait les pourcentages suivants :

C: 73,63	Calculé pour $C^8H^{18}O$:	73,85
H: 13,83		13,85

Etant donné que le ricinoléate de sodium préparé par STADELER fournissait par distillation sèche l'heptanal, on peut admettre que ce dernier corps en présence d'un excès de soude se soit transformé en alcool partiellement ou totalement. Cette transformation pouvait se faire soit par la réaction de Canizzaro soit par réduction au moyen de l'hydrogène naissant provenant de la formation de l'acide sébacique. C'est là du reste un cas assez particulier et accidentel. On admet en général que l'alcool préparé par distillation du ricinoléate de sodium en présence de soude est l'alcool octylique secondaire, qui donne par déshydratation un mélange de carbures éthyléniques bouillant à 125°, alors que les carbures à 7 atomes de carbone en chaîne droite ont des points d'ébullition compris entre 95 et 100°.

Actuellement il se publie de temps à autre quelque mémoire traitant plus spécialement de la préparation de l'alcool octylique secondaire (2-3-4). A quelques détails près, les méthodes exposées se ressemblent. Elles consistent à distiller le mélange de savon et d'alcali en présence d'une quantité d'eau convenable, la distillation étant parfois précédée d'un chauffage à reflux. Il est intéressant de noter qu'un auteur (5) indique avoir obtenu le meilleur rendement en faisant goutter l'eau à l'intérieur de la cornue pendant la distillation. On est cependant loin en général

(1) *J. Chem. Soc. Lond.*, 27, 837 (1874).

(2) HUGUEL et SZAYNA, *Ann. Comb. liq.*, 1 p. 791 (1926).

(3) *Organic Synthèses*, vol. I, p. 61-66 (1921).

(4) WATERMANN et NUYL, *Rec. Trav. Chim.*, 51, 533-7 (1932).

(5) *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, 21, 2736 (1888).

des rendements théoriques. Peut-être l'une des causes réside-t-elle dans la polymérisation de l'alcool octylique en présence de soude ou de potasse.

Dans l'étude de la décomposition des sels de l'acide ricinoléique, avec ou sans excès de base, la plupart des auteurs se sont bornés à examiner le distillat, se contentant en ce qui concerne le résidu, de rechercher l'acide sébacique. Cependant on a noté que BOUIS, dans la distillation du savon de soude brut avec un excès d'alcali, trouve l'acide palmitique et un acide liquide très coloré. Dans le cas du sel sec, il trouve un acide de formule $C^{10}H^{18}O^2$, mais pas d'acide sébacique. KRAFFT (1), chauffant le ricinoléate de baryum sec, trouve dans les acides du résidu à côté d'une substance amorphe indistillable, un acide bouillant à 250° sous 15 mm avec une très faible décomposition et fondant à 81° . Sa composition centésimale permet de lui assigner la formule $C^{18}H^{34}O^3$. C'est donc un isomère de l'acide ricinoléique, et de ce fait KRAFFT le nomma acide ricinique. Sous l'action de l'acide nitrique, ce corps donne l'acide heptylique normal et un acide fondant entre 100 et 107° non volatil à la vapeur d'eau.

Le même acide fut trouvé par WALDEN (2) dans les mêmes conditions en opérant à $250-270^{\circ}$.

A la suite d'un chauffage trop faible, il obtient un mélange d'où il extrait un acide bouillant à 248° sous 23 mm et fondant à $44-45^{\circ}$ dont la composition correspond à la formule $C^{18}H^{32}O^3$, provenant vraisemblablement de la déshydratation de l'acide ricinoléique pendant la distillation du mélange d'acides libérés.

BOEDTKER (3) étudia plus spécialement la préparation de l'acide sébacique par fusion alcaline. Il chauffe le ricinoléate de sodium en présence d'une molécule de soude, dans une marmite de fer, en remuant jusqu'à ce que l'odeur de l'alcool octylique ait disparu. Il dissout les sels de soude dans l'eau, acidifie, et lave les acides libérés à l'eau bouillante. Il recueille ainsi 33 % du poids de l'huile sous forme d'acide sébacique soit un rende-

(1) C'est donc un isomère de l'acide ricinoléique, et de ce fait KRAFFT le nomma acide ricinique.

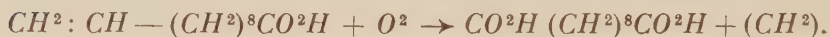
(2) *Ber. Deut. Chem. Ger.*, **27**, 3472 (1894).

(3) *J. Pharm. Chimie*, **29**, 313-9 (1924).

ment de 60 % environ, si l'on admet que l'huile contient 80 % de glycérides de l'acide ricinoléique (1).

Dans le reste des acides, il trouve à côté d'une résine insoluble, dans un mélange de benzène et benzine de pétrole, de l'acide stéarique fondant à 69°2, un acide fondant à 81-82° dont la composition correspondrait à l'une des deux formules $C^{18}H^{34}O^3$ ou $C^{18}H^{36}O^3$, de l'acide undécylénique bouillant à 148-151° sous 9 mm.

Il considère cet acide comme un produit intermédiaire de la formation de l'acide sébacique. C'est une conception plutôt discutable. Si comme le prétend BOEDTKER, l'acide undécylénique se décomposait suivant la réaction.



On ne voit pas pourquoi le reste (CH^2) irait nécessairement se fixer sur l'œnanthol, ou même sur le reste $(C^7H^{14}O)$. Il pourrait tout aussi bien fixer à son tour l'oxygène ou se détruire d'une autre façon quelconque.

(1) E. ANDRÉ, *Ch. et Ind.*, **24**, 267 (1930).

CHAPITRE II

Acide Ricinique de Krafft.

Il pouvait être intéressant de refaire les expériences de KRAFFT et de WALDEN en vue d'identifier l'acide ricinique et de tenter d'expliquer sa formation.

J'ai préparé le ricinoléate de baryum à partir de l'huile de ricin en passant par l'intermédiaire du ricinoléate d'éthyle. La méthode m'a paru assez simple, moins compliquée que celles indiquées dans la littérature qui reposent sur les plus ou moins grandes solubilités de l'acide ricinoléique ou des ricinoléates métalliques dans les solvants organiques.

PRÉPARATION DU RICINOLÉATE D'ÉTHYLE.

La méthode suivante a été empruntée à HALLER (1).

1 kgr. d'huile de ricin pressée à froid est diluée dans 2 l. 2 d'alcool contenant 1 % d'acide chlorhydrique sec. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 24 h. On fait ensuite le vide et on distille rapidement un peu plus de la moitié de l'alcool éthylique utilisé. Le résidu est alors refroidi et dilué de 2 à 3 litres d'eau de source. On décante, lave et sèche l'huile surnageante.

Cette huile est fractionnée dans le vide produit par une trompe à vapeur de mercure. Les distillations sont conduites d'après l'observation du pouvoir rotatoire des différentes fractions. Les points d'ébullition donnent ici des renseignements insuffisants, ils varient de plusieurs degrés sous l'influence de nombreux

(1) *C. R.*, **144**, p. 462-466 (1907).

facteurs : vitesse de distillation, dimensions des tubulures de l'appareil à distiller.

Le produit ainsi obtenu possédait des propriétés physiques légèrement différentes de celles trouvées dans la littérature :

	Haller	Walden	Produit examiné
Pouvoir rotatoire spécifique { raie D .	4,80°	5,28°	5,20°
{ λ 547 .	—	—	5,88°
Densité à 15°	0,918	0,914	0,919
		(à 22°)	

RICINOLÉATE DE BARYUM.

Le ricinoléate d'éthyle a été directement saponifié avec un excès d'eau de Baryte. On dissout 200 gr. de baryte cristallisée dans 2 litres d'eau bouillante et on filtre. La solution limpide est versée dans un ballon de 5 litres plongé dans un bain d'eau salée et muni d'un agitateur de Witt. On ajoute 220 gr. de ricinoléate d'éthyle. Au bout de deux heures la réaction est terminée et le sel se présente sous forme d'une masse crémeuse blanche. Après refroidissement il est essoré, lavé à l'eau distillée bouillie et finalement recristallisé dans l'alcool à 95°. Le sel séché à l'air libre contient 18,4 % de Ba. La théorie indique 18,8 %. Il est possible que le produit contienne une petite quantité d'acide libre.

ACIDE RICINIQUE.

Avec ce sel de baryum j'ai refait l'expérience de KRAFFT comme suit :

200 gr. de ricinoléate de baryum sont introduits dans un ballon à distiller de 1 l. 5 dont la tubulure pénètre dans un deuxième ballon à distiller plus petit, convenablement refroidi. On fait le vide et on chauffe pendant 3 heures à 260-270° au moyen d'un bain d'huile très usagé. On recueille 8 à 9 gr. d'un distillat contenant de la méthyl-hexyl-cétone (semi-carbazone *F* : 123-123°5) et un alcool pouvant être l'alcool octylique secondaire. Le contenu du ballon bouillonne et, étant très visqueux, arrive parfois à le remplir entièrement, obstruant le col et nécessitant l'arrêt de l'expérience.

Après refroidissement le résidu se présente sous forme d'une masse vitreuse, ambrée, plus ou moins foncée. Elle est attaquée par l'acide chlorhydrique concentré bouillant. On obtient les acides organiques sous forme d'un liquide brun foncé se solidifiant partiellement à froid. Ils sont rassemblés à l'éther, lavés, séchés et distillés dans le vide après départ de l'éther. Sur 150 gr. d'acides, 50 gr. seulement passent à la distillation. Les fractions recueillies se solidifient partiellement. Les plus consistantes, bouillant au-dessus de $190^{\circ}/1\text{ mm}$ sont recrystallisées dans l'éther de pétrole et donnent 6 gr. d'un acide fondant à $81-81,5^{\circ}$.

Ce rendement est assez faible. Les 50 gr. d'acides distillables comprennent à côté de l'acide ricinique ainsi obtenu, des acides à bas poids moléculaires, en petite quantité, et des acides non saturés à 18 atomes de carbone provenant de la déshydratation de l'acide ricinoléique.

L'acide ricinique est un solide blanc cristallisé en paillettes, onctueux au toucher, tout comme l'acide stéarique. Il ne décolore pas le brome, donne un sel acide avec la potasse.

SEL ACIDE DE POTASSIUM.

On neutralise en présence de phtaléine une solution chaude aqueuse alcaline d'acide ricinique. A la solution neutre ainsi obtenue on ajoute une quantité d'acide dilué correspondant à un peu moins de la moitié de l'acide gras en solution et on laisse refroidir lentement. Il précipite une poudre cristalline blanche qui se présente au microscope soit sous forme de lamelles irrégulières, soit de pelotes d'aiguilles réunies par paires comme des châtaignes. Ces cristaux fondent à $126-128^{\circ}$. Ils sont très peu solubles dans l'eau froide et s'hydrolysent dans l'eau chaude. On peut les recrystalliser dans l'alcool.

Analyse : 0 gr. 1552 donnent 0 gr. 0213 de sulfate de potassium. $K\%$ trouvé 6,16 ; Calculé pour $C^{18}H^{34}O^3$, $C^{18}H^{33}O^3K$: 6,17

On peut isoler l'acide ricinique de mélanges ne contenant pas d'acides saturés (acide stéarique par exemple) en utilisant la faible solubilité de ce sel acide.

RICINATE DE MÉTHYLE.

Le fractionnement d'un mélange d'acides gras marche mieux quand on opère sur les esters que sur les acides libres. J'ai donc préparé le ricinate de méthyle en vue de connaître ses propriétés physiques.

6 gr. d'acide sont dissous dans 20 d'alcool méthylique contenant 0 gr. 2 d'*HCl* gazeux. On fait bouillir 6 h. à reflux. Après refroidissement les 9/10 de l'éther cristallisent sous forme de paillettes blanches fondant à 44,5-45° et distillant à 178-180/0 mm 8.

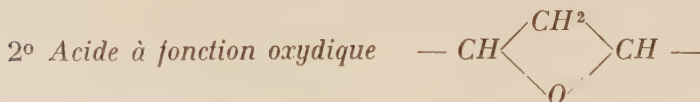
Analyse : La méthode utilisée est celle de TERMEULEN.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{36}O^3$
C	73,3	73,1
H	11,55	11,54

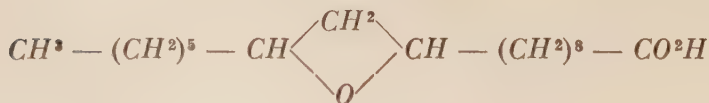
CONSTITUTION DE L'ACIDE.

A la forme brute $C^{18}H^{34}O^3$ correspondent trois constitutions possibles :

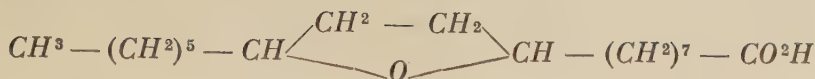
1° *Acide-alcool éthylénique*, qui est celle de l'acide ricinoléique et de son isomère élaïdique. L'acide ricinique n'absorbant pas le brome ne peut être considéré comme possédant cette constitution.



Si l'on considère un tel acide comme provenant d'une transformation intra moléculaire de l'acide ricinoléique, il est possible de lui attribuer l'une des deux formules suivantes :



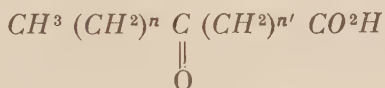
et



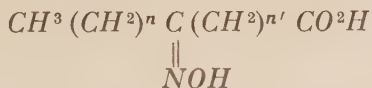
Un mélange de ces deux composés fondant à 108-114° paraît avoir été obtenu par KHONOVSKII (1) par chauffage avec ZnO du mélange d'acides diiodo-stéariques isomères que donne l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide ricinoléique. Le point de fusion de ce mélange est nettement plus élevé que celui de l'acide ricinique de KRAFFT. Cette hypothèse est donc à écarter.

3° *Acide à fonction cétone* : Cette hypothèse s'accorde mieux avec le point de fusion de l'acide ricinique de KRAFFT. Les composés à 18 atomes de carbone connus qui possèdent cette constitution fondent presque tous à des températures comprises entre 65 et 97°. Les acides connus dont les points de fusion se rapprochaient le plus de celui de l'acide ricinique étaient ceux dans lesquels la fonction cétone se trouve en 9, 10 et 12° position, fondant respectivement à 83, 82 et 78-80°. L'acide ricinique de KRAFFT pouvait être l'un des trois. Toute autre position de la fonction cétone apparaissait *a priori* comme improbable. Quel que soit le mécanisme de la transformation, on ne peut guère en imaginer qui aboutisse à placer l'oxygène cétonique sur un carbone précédemment saturé.

Dans le but de fixer la position du groupement cétonique, j'ai étudié la transposition de BECKMANN. On sait qu'un acide cétonique de la constitution suivante :



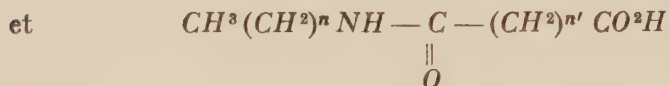
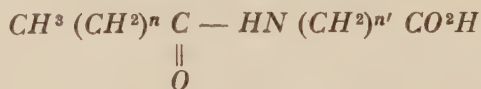
donne un oxime



qui sous l'influence de divers agents comme le pentachlorure

(1) *Ber.*, 42, 3339-56 (1909).

de phosphore ou, plus communément, l'acide sulfurique concentré, se transpose en deux amino-acides :



L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique concentré donnera un mélange de quatre corps facile à séparer et il suffira d'identifier l'un d'eux avec certitude pour connaître la formule de constitution du corps examiné.

Pour appliquer la transposition de BECKMANN à l'acide ricinique, je me suis servi des indications données par ARNAUD (1) dans un mémoire sur l'acide cétonique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide taririque.

Dans une solution de 2 gr. 5 de potasse dans 75 cm³ d'alcool on dissout 5 gr. de ricinate de méthyle; après quelques minutes d'ébullition on ajoute 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissout dans un peu d'eau et on fait bouillir à reflux pendant 6 à 7 heures.

Après départ de l'alcool, on reprend par l'eau et on acidule. L'huile précipitée est rassemblée à l'éther et la solution éthérée est lavée jusqu'à neutralité puis séchée. L'éther est chassé. On obtient 5 gr. 15 d'une huile se concrétant par refroidissement dans la glacière sous forme de mamelons à structure rayonnée.

L'analyse donne un pourcentage d'azote très inférieur à la valeur théorique (3,84 contre 4,47). Malgré cela 5 gr. du produit ainsi obtenu, non purifié, sont introduits dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. La dissolution se fait rapidement avec dégagement de chaleur pour donner finalement une liqueur brun foncé. Après 3 heures de chauffage au bain-marie, on refroidit et on verse dans l'eau glacée en battant le liquide avec un agitateur jusqu'à obtention d'un produit noirâtre de consistance pâteuse. Pour le purifier, il est dissout dans l'alcool et traité à deux reprises par du charbon végétal décolorant.

(1) *B. Soc. Chim.* (3), 27, 493, 1902.

Après essorage sur plaque poreuse, le produit (2 gr.) ainsi obtenu, sans être davantage purifié, a été dédoublé par l'acide chlorhydrique fumant (20 cm³) en tube scellé en chauffant à 170-180° pendant 4 heures. Le contenu du tube et les eaux de lavage ont été traités de la façon suivante :

1° La solution acide a été soumise à un entraînement par la vapeur d'eau. On épuise le distillat à l'éther, la solution éthérée est à son tour épuisée à l'aide d'une solution alcaline diluée. Celle-ci est acidulée et épuisée derechef à l'éther. Cette dernière solution est évaporée au bain-marie et laisse 0 gr. 3 d'un acide organique soluble dans l'eau, entraînable à la vapeur d'eau, qui n'a malheureusement pu être identifié. D'après la nature des autres produits obtenus, nous sommes en présence d'acide heptylique normal.

2° La solution acide, après entraînement à la vapeur, contient encore des cristaux en suspension. On l'épuise à l'éther, traite la solution éthérée au charbon végétal pour la débarrasser des impuretés noirâtres qu'elle contient. En évaporant à sec au bain-marie, on obtient 0 gr. 7 d'un corps cristallisant bien dans l'alcool dilué, fondant à 126-126,6° et ne déprimant pas le point de fusion d'un échantillon pur de dodécanedioïque fondant à 127°.

3° La solution mère après cette dernière opération, est additionnée de soude jusqu'à réaction nettement alcaline.

La solution limpide est épuisée à l'éther à plusieurs reprises. La solution éthérée est à son tour épuisée par l'acide chlorhydrique pur dilué. Cette solution aqueuse acide est évaporée à sec au bain-marie et abandonne 0 gr. 4 d'un sel jaunâtre déliquescent. L'analyse donne une teneur d'azote de 10,15 %. Le chiffre calculé pour le chlorhydrate d'hexylamine est de 10,18 %.

4° Finalement la solution-mère est de nouveau acidulée et concentrée sous un faible volume (10 cm³ environ) et additionnée de 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Un produit blanc cristallin précipite. On essore, on sèche et on pèse. On obtient ainsi 1 gr. 1 d'un corps contenant 5,86 % d'azote. La théorie prévoit pour le chlorhydrate de l' amino 11 undécanoïque : $ClH.NH^2(CH^2)^{10}CO^2H$ — 5,89 % d'azote.

La seule identification du diacide à 12 atomes de carbone :

$(CH^2)^{10} \begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$ suffit déjà à montrer que la fonction cétonique

se place sur le 12^o carbone compté à partir du groupe acide, et qu'on a affaire à l'acide céto-12-stéarique : $CH^3(CH^2)^5CO - (CH^2)^{10}CO^2H$.

SYNTHÈSES DE L'ACIDE RICINIQUE.

La constitution d'un corps organique n'étant jamais mieux établie que lorsqu'on a réussi à en réaliser la synthèse après l'analyse, j'ai cherché à préparer un acide répondant à cette formule et ce en suivant deux méthodes différentes, que j'ai déjà mentionnées dans deux notes (1).

Dans la première de ces méthodes, je suis parti du ricinoléate d'éthyle que j'ai transformé en oxystéarate, et j'ai oxydé ce dernier en acide cétonique.

L'oxystéarate d'éthyle s'obtient aisément en hydrogénant à la température du laboratoire une solution éthérée de ricinoléate d'éthyle. Il fond à 50-51°, chiffre d'accord avec celui fourni par la littérature (2). Il est assez curieux de noter que le produit ainsi obtenu est inactif au polarimètre, ce qui conduit à considérer le noir de Platine comme un agent racémisant, du moins en présence d'hydrogène.

L'oxystéarate d'éthyle donne un acide fondant à 80-81°.

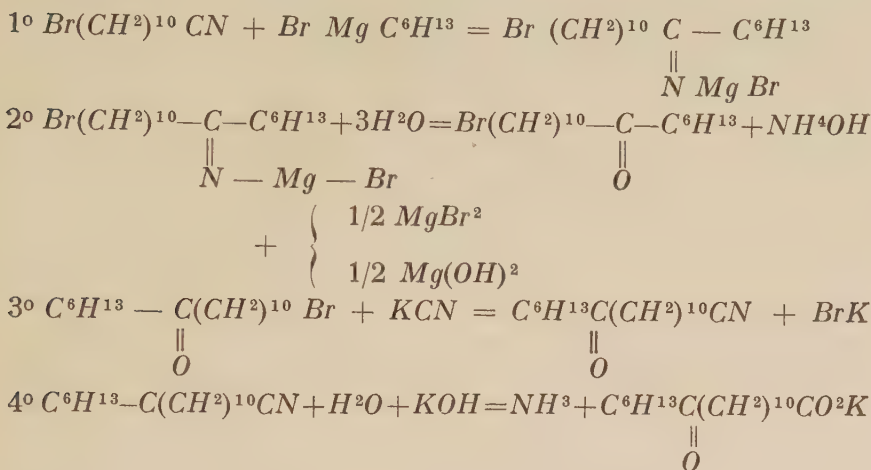
Pour obtenir l'acide céto-12-stéarique, l'oxystéarate d'éthyle a été oxydé au moyen de l'anhydride chromique en solution acétique :

6 gr. d'oxystéarate d'éthyle sont dissous dans 25 cm³ d'acide acétique. On chauffe au bain-marie et on ajoute par petites portions 2 gr. de CrO^3 . La solution est diluée dans l'eau, et le produit solide, qui précipite, est essoré et lavé pour le débarrasser des sels chromiques qui lui donnent une teinte verte. Il est ensuite recristallisé dans l'alcool et fond à 30-32°. L'acide fond à 80° et l'éther méthylique, qu'on peut préparer par estérification en présence d'acide chlorhydrique sec, fond à 44°.

(1) *C. R.*, **199**, 358 (1934) ; **200**, 746 ((1935).

(2) G. G. TOMECKO et Roger ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 522-30 (1927 ; A. D. GRÜN et Walter CZERNY, *Ber.*, **59**, 54 (1926).

Pour réaliser une synthèse plus complète et plus certaine, j'ai utilisé la série de réactions suivantes :



Il n'est pas inutile de donner quelques détails sur la préparation du nitrile $\text{Br}(\text{CH}^2)^{10}\text{CN}$ et sur les réactions ci-dessus énumérées.

L'acide *Br-11-undécanique* a été préparé à partir de l'acide undécylénique en utilisant la méthode de FLASCHENTRAGER (1) tout en s'inspirant des observations toutes récentes d'ASHTON et SMITH (2). On opère comme suit :

230 gr. d'acide undécylénique sont dissous dans 1.750 cm³ d'éther de pétrole (débarrassé des oléfines par agitation avec de l'eau de brome, suivie de lavages à l'eau ammoniacale et à l'eau ordinaire, et redistillé). On refroidit à 0° et on fait passer à travers la solution l'acide bromhydrique gazeux obtenu par action de 300 gr. de brome sur 600 cm³ de benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Avant de barboter dans la solution, le gaz est débarrassé du brome entraîné au moyen de morceaux de naphtalène et les dernières traces de brome sont retenues sur du phosphore rouge humide. Au bout d'une heure et demie, le produit bromé commence à précipiter. On fait encore passer le courant gazeux pendant une heure.

Au cours de l'opération, la température ne doit pas dépasser

(1) *Zeit. Physiol. Chem.*, 192, 245 (1930).

(2) *J. Chem. Soc.*, 136, 435-40 (1934).

+ 5°. Il est parfois nécessaire de refroidir avec un mélange de glace et sel.

Après l'opération, on chasse l'excès de gaz bromhydrique par un courant d'air sec et on laisse séjourner à la glacière pendant 24 ou 48 heures. La filtration se fait ainsi plus aisément. On obtient ainsi 238 gr. d'un produit jaunâtre fondant à 46-47°. Le rendement est de 75 %.

L'amide $Br(CH^2)^{10}CONH^2$ a déjà été préparé ainsi que le nitrile par TRUNEL (1) dont je n'ai fait que suivre les indications. 160 gr. d'acide bromé et 110 gr. de chlorure de thionyle sont introduits dans un ballon de 1 litre muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à chlorure de calcium, et sont chauffés à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfureux. On chasse l'excès de $SOCl^2$ par distillation dans le vide et le produit de la réaction est versé peu à peu et en agitant dans 600 gr. d'ammoniaque concentré, en refroidissant sous le robinet. On laisse ensuite déposer et on décante la liqueur sur-nageante qui contient en suspension les parties les plus fines du précipité. Onessore ensuite, lave et redissout dans 500 cm³ de benzène. L'eau retenue par le précipité est décantée et la solution benzénique filtré à chaud. Après refroidissement on recueille 115 gr. d'amide fondant à 88°5-89°. Les eaux-mères fournissant encore 11 gr. d'amide après concentration.

Le rendement final atteint 80 %.

Le nitrile ou bromo-1-cyano-10-décane est obtenu en distillant dans le vide un mélange d'amide et d'anhydride phosphorique. C'est un liquide incolore, devenant rose ou violet avec le temps, distillant à 152-153° sous 1 mm. 6, d'indice de réfraction $N_D^{20,5} = 1,4712$. Le rendement atteint 75 %.

PRÉPARATION DE LA BROMO-17-HEPTA-DÉCANONE-7.

A la solution étherée de bromure d'héxyl magnésium, amenée à un volume connu et titrée à l'iode, est ajoutée la quantité calculée de bromo-cyano-décane (12 gr. 5). Après 12 heures de chauffage, on verse la solution étherée sur 400 cm³ d'eau contenant 100 gr. de NH^4Cl . On décante, chasse l'éther et agite

(1) C. R., 197, p. 453 (1933).

le résidu avec une solution chaude d'acide chlorhydrique dilué. Après refroidissement, on rassemble à l'éther, lave au carbonate de soude, puis à l'eau distillée. Après départ de l'éther, le résidu pâteux est essoré sur plaque poreuse. Recristallisé dans l'éther à 5°, il fond à 30-31°. Br % trouvé : 24,15 ; calculé : 24,00. Le rendement est assez mauvais (50 %).

CYANO-17-HEPTA-DÉCANONE-7- $C^6H^{13}-CO-(CH^2)^{10}-C\equiv N$.

16 gr. de la cétone bromée préparée comme nous venons de voir sont dissous dans 50 cm³ d'alcool. On ajoute 6 gr. 5 de cyanure de potassium pulvérisé et on chauffe au bain-marie pendant 18 heures environ. On rassemble à l'éther, décante, lave et sèche. L'éther est ensuite chassé et le résidu distillé sous vide. On obtient un produit solide blanc, distillant entre 205° sous 1 mm. 2 et 208° sous 1 mm. 5. Le point de fusion, 37,5-38° ne change pas par recristallisation dans l'éther de pétrole : Azote : trouvé 4,96, calculé 5,02.

L'hydrolyse par la potasse alcoolique à l'ébullition fournit un acide fondant à 81-81,5° après recristallisation dans l'éther. L'éther méthylique fond à 44°5.

La comparaison des points de fusion des acides obtenus par ces deux méthodes et de leurs éthers méthyliques avec ceux de l'acide ricinique et de son éther suffirait à démontrer leur identité. Au surplus aucune dépression du point de fusion ne s'observe quand on mélange ces trois acides ou leurs éthers méthyliques.

AUTRES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE RICINOLIQUE.

A côté de l'acide ricinique, j'ai pu identifier quelques autres composés dans le mélange d'acides provenant du résidu de la décomposition du ricinoléate de baryum.

Dans la première tentative faite pour obtenir l'acide ricinique, j'ai obtenu après acidification du résidu un produit dont un tiers seulement passait à la distillation, en se décomposant plus ou moins.

En fractionnant ce mélange on trouve :

1° Des acides liquides à bas poids moléculaire. La plus importante a pour poids moléculaire 167 et passe à 108°/07 mm.

Cela semble confirmer l'assertion de BOEDKER qu'il se forme de l'acide undécylénique (*PM* 166). Mais la trop petite quantité d'acide obtenue ne m'a pas incité à en poursuivre la purification par distillation fractionnée.

2° 35 gr. d'acides plus ou moins pâteux, distillant entre 182 et 190° sous 0 mm 8.

3° 16 gr. d'acides solides donnant par cristallisation dans 50 cm³ d'éther de pétrole 6 gr. d'acide ricinique ainsi que je l'ai déjà exposé.

J'ai essayé de séparer ces acides par distillation fractionnée de leurs éthers méthyliques. Il s'en faut que le résultat ait répondu à mes espérances. Après plusieurs séries de fractionnement je suis parvenu à isoler 12 gr. d'un produit bouillant à 166°/1 mm 8 et présentant les caractères suivants :

a) *Poids moléculaire* (par saponification) 299 alors que celui de l'oléate de méthyle est 296 et celui du linoléate 294.

b) *Hydrogénation*. — En présence de noir de platine 5 gr. 9 de ce corps absorbent 680 cm³ d'hydrogène alors que pour un même poids la présence de deux doubles liaisons dans un acide en C¹⁸ exigerait 895 cm³ et une seule 445 cm³. Ce produit n'est donc pas un corps pur. On peut toutefois affirmer qu'il contient en proportion appréciable un corps diéthylénique. En effet on peut en extraire un acide qui, après un long séjour sur une plaque poreuse, fond à 45-46°.

Ce corps peut être identique à l'acide C¹⁸H³²O² fondant à 44-45° obtenu par WALDEN (1) dans des conditions semblables. Il serait intéressant de savoir quels rapports existent entre cet acide et ceux obtenus par divers auteurs à partir de l'acide ricinolénique et son isomère par simple distillation. En premier lieu MANGOLD (2) signale que l'acide ricinoléaïdique donne un acide fondant à 53-54° que W. C. SMITH (3) dit être un acide linoléique 9-11. A partir de l'acide ricinolénique on obtient en général des produits liquides. Toutefois SMITH a pu isoler des tétrabromures de ces mélanges un corps fondant à 124° d'ou il a régénéré un acide linoléique 9-11 fondant à 56° et différent

(1) B. 27, 3472, 1894.

(2) *Mon. f. Ch.*, 15, 308, 1894.

(3) Rec. 49, 543 et suiv. (1930).

du précédent. M. BARBOT (1) mentionne parmi les produits de la décomposition thermique de l'huile de ricin un acide $C^{18}H^{32}O^2$ fondant à 53° qu'il identifie avec l'acide de MANGOLD.

En un deuxième essai dans les mêmes conditions les acides une fois libérés au moyen d'acide chlorhydrique bouillant ont été méthylés et leurs éthers soumis à la distillation sous vide. Là encore une partie seulement des éthers passe à la distillation.

Après plusieurs tours de fractionnement, on obtient un certain nombre de fractions solides, de points d'ébullition voisins : 177/0 mm 6, 182/0 mm 6 et 183-185/0 mm 75 pesant respectivement 10,21 et 7 gr. Par cristallisation dans l'alcool méthylique elles fournissaient respectivement 3 gr., 13 gr. 5 et 3 gr. de ricinate de méthyle, fondant après une 2^e cristallisation à 44-45°. Les eaux-mères contenaient des produits fondant à plus de 46°, plus haut que les corps cristallisant de la solution. Ces produits, après plusieurs recristallisations dans l'oxyde de butyle donnaient un corps fondant à 52-53°. L'équivalent de saponification était 312 et l'acide extrait fond à 77-78°.

Analyse :

	Trouvé		Calculé pour $C^{18}H^{36}O^3$ $C^{18}H^{34}O^3$	
C	71,8	71,6	72,00	72,48
H	11,95	12,05	12,00	11,41

On peut penser qu'il s'agit ici de l'acide oxy-12-stéarique $CH^3(CH^2)^5CHOH(CH^2)^{10}CO^2H$ comme semble le prouver le fait que par oxydation chromique en milieu acétique, l'éther méthylique fondant à 51-52° donne un éther fondant à 44-45° et ne déprimant pas le point de fusion du céto-12-stéarate de méthyle. Néanmoins l'oxystéarate de méthyle est donné par la littérature comme fondant à 56-57° et d'autre part l'acide mélangé avec un échantillon d'acide oxystéarique (*F.* 80-81°) abaisse le point de fusion à 75-76°. Tout cela est contradictoire.

Cet acide de formule $C^{18}H^{36}O^3$ est néanmoins à rapprocher de celui signalé par BOEDTKER (2). Il peut provenir de l'hydrogénation aussi bien de l'acide ricinoléique que de l'acide céto-stéarique.

(1) *B. Soc.* (5), 2, 908, 909 (1935).

(2) *Loc. cit.*

CHAPITRE III

Nous avons vu quelques-unes des transformations subies par la molécule d'acide ricinoléique au cours de la pyrolyse de ses sels : isomérisation en acide cétonique, réduction, déshydratation, coupure avec formation de produits volatils. On pourrait y ajouter la polymérisation soit de l'acide ricinoléique, soit de ses produits de déshydratation ou de dégradation, qui paraît responsable de la formation d'une importante fraction indistillable, représentant plus de la moitié des acides libérés du résidu de la pyrolyse.

J'ai essayé d'étudier l'action de quelques facteurs : température, pression, nature du métal sur ces différentes transformations, principalement sur la première.

Pour cela il était nécessaire de pouvoir faire un assez grand nombre d'essais et d'en connaître les résultats avec assez de précision. Il ne pouvait être question ni d'employer de grandes quantités de matières, ni d'isoler les produits des différentes transformations.

En fin de compte voici quelle fut la méthode employée :

50 gr. de ricinoléate (le poids était le même en général, quel que fut le métal) étaient introduits dans un ballon de 500 cm³ chauffé au bain d'huile. Au début la température n'était pas rigoureusement réglée. Par une surveillance de tous les instants on arrivait à la maintenir constante à 5 ou 10° près. Plus tard l'usage d'un régulateur à air permit une précision meilleure et ramena à quelques degrés la différence des températures maxima et minima.

Les vapeurs sortant du ballon étaient refroidies et condensées dans un récipient maintenu dans un mélange de glace et de sel, ou simplement dans la glace pilée. Un tube à chlorure de calcium servait à arrêter la vapeur d'eau non condensée.

La durée du chauffage était en général de trois heures à trois heures et demie. Après refroidissement et pesées, le contenu du ballon était extrait tant bien que mal, pulvérisé dans un mortier et attaqué à froid par l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau, en présence de 100 à 200 cm³ d'éther. La décomposition demandait quelques heures. Une attaque par l'acide chlorhydrique bouillant dans le ballon même eut demandé à peine moins de temps et aurait eu pour résultat la formation de lactides de l'acide ricinoléique qui pouvait avoir résisté à la décomposition, ou de l'acide oxystéarique dont j'ai signalé la formation. L'alcoolyse de ces composés est très lente, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte par l'expérience suivante :

50 gr. d'acide ricinoléique brut dont le pouvoir rotatoire indique déjà une légère polymérisation (α)₅₄₅ : 7°56 sont maintenus en contact avec 70 cm³ d'acide chlorhydrique bouillant pendant 2 heures. Après ce traitement on trouve :

[α] ₅₄₅ = 25°00 et	Equivalent d'acidité	635,3
	Equivalent de saponification	290

Cet acide traité par l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique sec, donne après quelques heures d'ébullition un éther dont le pouvoir rotatoire est [α]₅₄₅ = 22°6. L'alcoolyse des acides polyricinoléiques est donc à peine amorcée.

La formation de ces acides polyricinoléiques a déjà été signalé par JUILLARD (1). Au contact de l'acide chlorhydrique elle a déjà lieu à froid, mais à un degré moindre. Elle peut être considérée comme responsable de la déshydratation de l'acide ricinoléique au cours de la distillation. On sait (2) que si cette distillation est suffisamment rapide, elle se fait à peu près sans décomposition sous un vide convenable mais que toute tentative de fractionnement aboutit à la formation d'acides linoléiques.

La méthode employée pour attaquer le résidu de pyrolyse des ricinoléates métalliques n'évite pas toute formation de produits de polymérisation d'acides alcools, mais elle la réduit au minimum.

La solution étherée d'acides organiques est ensuite lavée,

(1) *B. S.* (3), **11**, 281 et suiv. (1894).

(2) *MUHLE B.*, **46**, 2095.

séchée sur du sulfate de soude anhydre. Le solvant est chassé et les acides sont additionnés d'un poids égal d'alcool méthylique contenant 1 à 2 % d'acide chlorhydrique sec et le mélange est chauffé 24 à 48 heures au bain-marie. Bien souvent il se sépare deux couches au refroidissement. Le mélange est dilué dans l'eau et l'huile qui surnage est rassemblée à l'éther, lavée et séchée sur du sulfate de soude. Les éthers, après départ du solvant, sont distillés dans un ballon de VIGREUX sous 1 à 3 mm de pression. On les sépare en trois fractions :

- 1° une fraction de tête, bouillant au-dessous de $150^{\circ}/2$ mm. ;
- 2° une fraction moyenne contenant la quasi totalité des acides à 18 atomes de carbone, recueillis entre 150 et 230° ;
- 3° un résidu indistillable.

L'importance relative de ces différentes fractions variait assez peu d'un essai à l'autre. La première a toujours été nettement plus faible que la quantité d'acides de bas poids moléculaire à laquelle on pouvait s'attendre d'après l'importance du distillat recueilli. Pour 50 gr. de ricinoléate de baryum, aux 4 gr. 8 d'un mélange de méthyl-hexyl-cétone pouvaient correspondre près de 7 gr. d'éthers, alors que 1 gr. 5 d'éthers seulement passaient au-dessous de $150^{\circ}/2$ mm. Le reste se retrouvait dans la 3^e fraction qui possédait un indice de saponification très inférieur à celui du linoléate de méthyle (260 en moyenne contre 294).

La 3^e fraction, si la température avait été assez élevée, représentait en général plus de la moitié, parfois les deux tiers de l'ensemble des éthers.

Chacune des trois fractions et le distillat étaient ensuite sommairement analysés et je cherchais à dresser un bilan approximatif des différentes transformations. Les moyens d'investigations étaient : 1° pour le distillat le dosage des cétones et des alcools ; 2° pour les éthers l'indice de saponification dans les trois fractions, l'indice d'acétyle dans les deux dernières, le dosage de la fonction cétone et le pouvoir rotatoire dans la seconde, la plus importante du point de vue du but poursuivi. Elle pouvait être considérée comme renfermant la quasi totalité de l'acide cétostéarique formé.

MÉTHODES D'ANALYSE.

1^o *Dosage de la fonction alcool* : J'ai utilisé la méthode d'acétylation pyridinée de DELABY et BREUGNOT (1) après l'avoir essayée sur le Ricinoléate d'éthyle.

Le réactif est celui indiqué par ces auteurs, consistant en un mélange de 2 parties de pyridine anhydre deux fois distillée sur de la baryte caustique, et d'une partie d'anhydride acétique.

Dans une fiole ERLLENMEYER de 250 cm³ munie d'un tube réfrigérant rodé, on pèse 2 à 4 gr. du produit à analyser et 5 cm³ de réactif. Quelque précaution que l'on prenne il est en effet difficile dans le cas présent de mesurer un volume avec une pipette avec une précision suffisante. La pesée du réactif permet de compenser les erreurs. On pèse de même les 5 cm³ de l'essai témoin. Les deux fioles sont chauffées dans un bain-marie bouillant pendant 1 h. à 1 h. 1/2. Après avoir refroidi, on rince le tube et les parois de la fiole à l'eau distillée et on titre l'acide acétique restant à la soude aqueuse demi-normale. Il est nécessaire d'agiter énergiquement en présence de produit acétylé insoluble, celui-ci pouvant retenir des petites quantités d'anhydride acétique non décomposé donnant ainsi des chiffres trop forts. Cependant il m'a semblé inutile, et même nuisible, de chauffer 15 minutes au bain-marie en présence d'eau, comme l'indiquent DELABY et SABETAY (2). On pourrait craindre de provoquer l'hydrolyse d'une partie du produit acétylé ou celle des éthers d'acides gras analysés, et d'obtenir des chiffres trop faibles.

Cette méthode donne des résultats exacts à 1 % près. Il a été tenu compte dans le calcul du résultat de l'acidité du produit, généralement appréciable. Une autre cause d'erreur résidait dans l'emploi d'une burette ordinaire de 50 cm³ graduée en 1/10. Comme il faut verser chaque fois environ 70 cm³ de liqueur demi-normale de soude pour avoir une différence de volume de 10 à 15 entre l'essai témoin et l'analyse, l'erreur de ce fait atteint déjà 0,5 à 1 %. Mais cette précision m'a paru suffisante pour le but cherché.

(1) *Bull. Sc. Pharm.*, **39**, 354-61 (1932).

(2) *Bull. Soc. Chim.* (5), **2**, 1716-23 (1935).

2° *Dosage de la fonction cétone.* — La méthode choisie a été celle de W. BRYANT et D. SMITH (2) qui m'avait paru la plus commode. Cependant je l'ai quelque peu modifiée pour l'utiliser sur de plus petites quantités de matière. Telle quelle, elle nécessitait en effet des prises d'essai de plus de 2 gr. 5 de produit pur dans le cas de l'acide céto-stéarique.

Cette méthode utilise la réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le groupement cétonique :



Cette équation représente un équilibre. Pour que la réaction soit totale, l'acide doit être neutralisé au fur et à mesure de sa formation. En général on arrive à ce résultat soit en ajoutant une quantité connue de potasse au mélange réactionnel, et en titrant l'excès d'alcali à la fin de la réaction, soit dans le cas des aldéhydes en titrant l'acide au fur et à mesure de sa formation. L'originalité de la méthode de BRYANT et SMITH réside dans l'emploi de la pyridine comme agent de neutralisation. La réaction une fois terminée, l'acide chlorhydrique peut être titré en présence de bleu de bromophénol, sans qu'on ait à se préoccuper de la présence de la pyridine.

Les réactifs employés étaient :

- 1° une solution $\frac{N}{2}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine préparée en dissolvant 9 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine pour analyse *R. P.* dans 10 cm³ d'eau et en complétant à 250° avec de l'alcool à 95° ;
- 2° une solution de 30 cm³ de pyridine dans un litre d'alcool à 95° ;
- 3° une solution titrée de potasse alcoolique $\frac{N}{5}$ préparée avec de l'alcool redistillée après longue ébullition en présence de potasse. La solution doit être incolore ;
- 4° une solution alcoolique à 0,04 % de bromophénol bleu.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 57-61 (1935).

Mode opératoire. — Dans une fiole ERLÉNMEYER de 150 cm³ munie d'un tube réfrigérant de 0 m. 70 à 1 m. de long, on verse 10 cm³ de la 1^{re} solution et 25 cm³ de la 2^e. On ajoute 10 gouttes de la solution d'indicateur. Le mélange prend une coloration bleue. La quantité de produit à analyser doit être telle que la moitié au moins et les deux tiers au plus du réactif soient utilisés. Un témoin est préparé dans les mêmes conditions. Les deux fioles sont chauffées au bain-marie pendant un temps variable suivant le composé à doser. On laisse ensuite refroidir lentement pendant 1 heure au moins et on titre avec la potasse alcoolique $\frac{N}{5}$ l'acide chlorhydrique libéré par la réaction.

Pour observer le point exact de neutralité, on verse la solution alcaline goutte à goutte en remuant doucement jusqu'à ce que la couleur du liquide vire du jaune au vert. A ce moment-là on lit le volume versé. On ajoute à l'essai témoin un volume d'alcool neutre à 95° supérieur de deux ou trois centimètres cubes à celui lu sur la burette. On continue et termine le dosage en comparant les teintes du contenu des deux flacons. Quand l'identité de coloration est obtenue, les volumes des deux solutions doivent être à peu près équivalents. La couleur est en général bleue verdâtre ou bleue vert.

Il est en effet nécessaire que les volumes de l'essai et du témoin soient équivalents au moment où on compare les colorations, en raison de la présence d'eau dans la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'effet tampon de la pyridine. En diluant l'essai témoin avec de l'alcool neutre exempt d'acétone on fait virer l'indicateur du bleu au bleu verdâtre, c'est-à-dire vers la zone des *pH* acides. Si on titrait l'acide chlorhydrique en comparant avec la teinte de l'essai témoin laissé à son volume primitif, il faudrait pour obtenir la même teinte dans l'essai de dosage, ajouter un léger excès de potasse ; on obtiendrait ainsi des chiffres trop forts.

Dans la méthode originale de BRYANT et SMITH la différence de volume entre le témoin et l'essai au moment de la neutralisation est relativement faible par suite de l'emploi d'un volume plus grand de mélange réactionnel et d'une solution alcaline de titre plus élevé que dans le mode opératoire ci-dessus décrit, ce qui rend à peu près inutile la précaution que je viens d'exposer.

Il est difficile au cours du titrage d'éviter toute précipitation de chlorure de potassium ; mais cet inconvénient est assez minime. Il suffit de laisser déposer le précipité avant d'examiner la coloration du liquide après chaque goutte de solution alcaline dès qu'on approche du point de neutralisation.

Ainsi modifiée, la méthode, appliquée à quelques corps purs, a donné les résultats suivants :

Méthyl-éthyl-cétone : chauffage 1 h. 1/2, repos 1 h.	99,2 %
Cyclopentanone : chauffage 1 h. 1/2, repos 1 h.	103,5
— chauffage 1 h. 1/2, repos 18 h.	104,5
œnanthol : 16 à 18 h. à froid	{ 99,0 99,3
Cétostéarate de méthyle : chauffage 1 h. 1/2, repos 18 h. . .	{ 96,0 96,7

M^{lle} BLOCH a bien voulu essayer de son côté cette méthode et a obtenu les résultats suivants pour une durée de chauffage de 2 h. et de repos de 18 h.

Méthyl-éthyl-cétone	{ 100,5 100,4 100,7
Méthyl-hexyl-cétone	99,1
Méthyl-benzyl-cétone	{ 99,7 99,0 99,5 99,5

J'ai étudié avec les techniques que je viens d'exposer, l'action des facteurs température et pression sur la décomposition du ricinoléate de baryum ; d'autre part, à ces derniers sels, j'ai comparé, dans le vide et à 270-280° le ricinoléate de sodium et les ricinelaïdates de sodium, zinc et nickel.

L'acide ricinelaïdique m'avait paru une matière première plus facile à préparer que l'acide ricinoléique. Le ricinelaïdate et le ricinoléate de baryum donnent le même acide cétonique. Seul paraît varier le rendement de la transposition.

PRÉPARATION DE L'ACIDE RICINÉLAIDIQUE.

630 gr. d'huile de ricin sont saponifiés par la soude diluée en chauffant au bain-marie. Le savon est décomposé par l'acide sulfurique dilué, et le mélange huileux d'acides est décanté et versé dans 150 cm³ d'acide nitrique et 150 cm³ d'eau. On chauffe doucement au bain-marie en agitant et on introduit par portions 20 gr. de nitrite de soude. L'acide est ensuite décanté et lavé à l'eau tiède (50 gr. environ). Au refroidissement il se solidifie en un suif cireux plus ou moins coloré en rouge suivant que l'opération a eu lieu à plus ou moins haute température. Il est essoré par compression entre des plaques poreuses pendant plusieurs jours, puis recristallisé dans un mélange de trois parties d'alcool et deux parties d'éther de pétrole. Le rendement final est 150 gr. d'un acide fondant à 48-49°.

PRÉPARATION DES DIFFÉRENTS SELS.

Le ricinoléate de sodium a été préparé en saponifiant le ricinoléate d'éthyle par la lessive de soude diluée de son volume d'eau. Le savon est ensuite relargué à deux reprises par une solution concentrée de sel marin, essoré, comprimé à la presse, et finalement séché à l'étuve jusqu'à commencement de décomposition. Le savon ainsi obtenu contient 12,55 % de sodium soit un excès par rapport à la théorie (7,20 %). Le sodium en excès se trouve probablement sous forme de chlorure.

Le ricinélaïdate de baryum a été préparé en agitant l'acide fondu avec une solution aqueuse de baryte maintenue aux environs de 100°. La teneur en baryum de sel obtenu est 19,00, contre 18,78 %, chiffre théorique.

Le ricinélaïdate de sodium a été préparé simplement en saturant par la soude alcoolique une solution de l'acide et en évaporant le solvant dans le vide. La teneur en sodium est légèrement inférieure à la théorie : (7,05 contre 7,20). En outre lors de la décomposition on trouve dans le distillat une quantité d'eau considérable.

Le ricinélaïdate de zinc a été préparé en dissolvant à chaud 60 gr. d'acide dans 17 cm³ d'ammoniaque concentrée étendu

de 200 cm³ ; on verse cette solution dans une solution chaude de sulfate de zinc SO_4Zn , 7 H_2O , dans 500 cm³ d'eau. La solution a alors une réaction faiblement acide au tournesol. On lave à l'eau chaude jusqu'à la disparition de l'ion SO_4 , on dissout ensuite dans l'alcool (500 cm³), on filtre la solution bouillante et on laisse cristalliser. Le sel apparaît au microscope sous forme d'aiguilles groupées en amas confus, actives à la lumière polarisée.

Analyse : Zn % 9,97 contre 9,91 théoriquement.

Enfin pour le ricinelaïdate de nickel, la difficulté d'obtenir par précipitation un sel bien défini m'a conduit à opérer sur un mélange de 42 gr. d'acide de 14 gr. 25 et d'oxyde vert de nickel (71,3 % NiO) chauffé au bain-marie et malaxé jusqu'à durcissement.

ETUDE DU DISTILLAT.

Comme je l'ai déjà mentionné, ce distillat est essentiellement constitué par un mélange d'alcool octylique secondaire et de méthylhexyl-cétone, accompagnés d'une quantité de carbures, et d'eau.

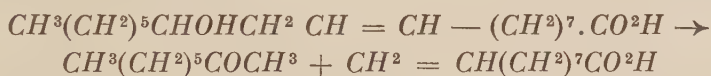
J'avais, lors d'une expérience portant sur 250 gr. de ricinoléate de baryum, essayé de suivre en fonction du temps le passage de ces produits volatils, en les recueillant dans un récipient cylindrique gradué. Mais les résultats obtenus ne permettent aucune conclusion. La courbe donnant le volume de distillat en fonction du temps, sur sa plus grande longueur, peut se confondre aussi bien avec la courbe d'une fonction $\log \frac{1 - KT}{1 - x}$ que avec celle d'une fonction $\frac{x}{1 - x} KT$. Pour choisir entre ces deux fonctions, il faudrait connaître le bilan complet de la décomposition, ce qui est pratiquement impossible. On ne peut donc connaître de cette façon l'ordre de la réaction.

Dans une série d'expériences portant sur des ricinoléates ou ricinelaïdates de sodium et de baryum à 270-280°, la composition du distillat paraissait dépendre de la pression régnant à l'intérieur de l'appareil, ainsi que le montre le tableau suivant :

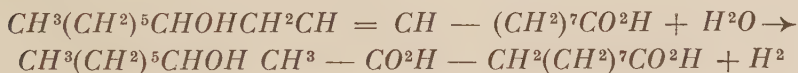
Pression	Métal	Rendement	% Alcool	% Cétone
I - 760	Ba	15 %	75	Néant
II - 760	—	28	63,3	37,1
III - 100	—	20	58,6	32,5
IV - 80-100	Na	25	59,9	41,8
V - 25-45	Ba	27	33,6	65
VI - 25-40	—	27	43,6	60
VII - 25	Na	24	34,5	62,5
VIII - 17	—	26	46,2	36,4

Seules les expériences II, V, VI, VII, VIII ont été faites suivant la technique précédemment exposée, sur 50 gr. de ricinoléate. Les autres avaient été faites antérieurement et sur des quantités plus importantes, dans des appareils de capacités variées.

On peut retenir de ce tableau que la proportion de cétone croît avec la facilité d'évacuation des produits volatils. Si le mélange de sels fondus en cours de décomposition peut être considéré comme réducteur, il faut voir dans la cétone un produit primaire de la décomposition des ricinoléates alcalins, suivant la réaction de Bouis :



Si on considérait l'alcool octylique secondaire comme produit primaire de la décomposition, il faudrait faire intervenir une molécule d'eau :



Les conditions expérimentales rendent cette réaction assez improbable. Nous avons déjà vu que Bouis n'avait pas trouvé d'acide sébacique, mais un acide $C^{10}H^{18}O^2$, au cours de la distillation sèche du ricinoléate de sodium.

Je me réserve d'expliquer plus loin comment la cétone peut se trouver réduite en alcool par un séjour plus prolongé en contact du mélange de sels en voie de décomposition.

ETUDE DU RÉSIDU.

1^{re} Fraction.

Nous avons déjà signalé que cette fraction qui devait contenir la totalité des acides à bas poids moléculaire résultant de la

scission de l'acide ricinoléique était, en général, loin d'être aussi importante qu'on pouvait s'y attendre d'après le poids du distillat.

L'équivalent de saponification de cette fraction se maintenait la plupart du temps aux environs de 200, à la seule exception du ricinelaïdate de nickel où il atteint 240. Mais dans ce dernier cas le distillat avait été relativement peu important. Ce chiffre de 200 est voisin de l'équivalent de saponification de l'undécénoate de méthyle $C^{11}H^{19}O^7CH^3$ (198) et quelque peu supérieur à celui du décénoate de méthyle $C^{10}H^{17}O^2CH^3$ (184).

2^e Fraction.

Le poids moléculaire de cette fraction était en général compris entre 295 et 310. Elle devait contenir une faible proportion d'acides de moins de 18 atomes de carbone. Le poids moléculaire du linoléate de méthyle étant 294, la présence de cet éther n'était pas suffisante pour expliquer un poids moléculaire aussi bas que 295.

J'avais d'abord pensé que l'observation du pouvoir rotatoire pouvait me renseigner sur la présence d'acide ricinoléique. Mais cette donnée est incertaine. M. BARBOT (1) dit avoir trouvé dans le résidu de la pyrolyse de l'huile de ricin, après étherification, un produit présentant les caractères physiques suivants :

$$E_2 : 199-200^\circ \quad d_{21}^{21} : 0,9156 ; \quad n_D^{21} : 1,4644 ; \quad (\alpha)_{0,547}^{21} : 2^\circ 82 ;$$

et absorbant l'hydrogène pour donner à peu près quantitativement l'oxystéarate d'éthyle $F : 52^\circ 5$.

À l'exception du pouvoir rotatoire, ces propriétés sont identiques à celles du ricinoléate d'éthyle. L'acide ricinoléique est donc susceptible de se racémiser partiellement sous l'action de la chaleur. Le dosage de la fonction alcool par acétylation donnera globalement le ricinoléate et l'oxystéarate de méthyle contenus dans le mélange sans possibilité de les distinguer.

Les facteurs dont j'ai ici cherché à préciser l'influence ont été la température, la pression et la nature du métal combiné à l'acide ricinoléique.

(1) *B. Soc. Chim.* (5), 2, p. 909 (1935).

a) TEMPÉRATURE : Deux expériences faites sur 50 gr. de ricinoléate de baryum ont donné les résultats suivants :

T	Poids de la fraction 2	Acide Cétonique		Pourcentage d'Oxy. acide	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_{547}$
		%	Poids		
250° ± 4	21 gr. 8	4,6	1	87	4,40°
270° ± 10	13 gr. 3	26,2	3,5	44,5	0,32°

De ceci on peut conclure que la formation d'acide cétonique commence à se manifester à partir d'une température légèrement inférieure à 250°. Elle peut se produire indépendamment de la déshydratation de l'acide ricinoléique.

b) PRESSION : Deux expériences faites sur 50 gr. de ricinelaïdate, l'une à la pression atmosphérique et l'autre dans le vide, ont donné les résultats suivants :

P	T	Poids de la fraction 2	Acide Cétonique		Oxy. acide	
			%	Poids	%	Poids
760 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$	285 ± 5°	10,6	27,8	3	42,0	4 gr.
25-40 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$	280 ± 2°	13,0	51,5	6,7	36,0	4 gr. 7

La seule conclusion qu'on en puisse tirer est que l'acide ricinique se forme plus aisément dans le vide que sous la pression atmosphérique.

c) NATURE DU MÉTAL : Sous ce rapport, les différents sels étudiés ont donné, dans le vide à 270-280°, les résultats suivants :

	Poids 2 ^e fraction	% de céto-stéarate	Poids de céto-stéarate	Rendement de la transformation	% oxy-éthers
Ba (ol.).....	13,3	26,1	3,5	8,5	44,5
— (el.).....	13	51,5	6,7	16,5	36
Zn (el.) (1)	4,2	18,2	0,75	3,3	14,5
Na (ol.).....	13,1	28,1	3,7	8,4	40,5
— (el.)	11,7	24,6	2,9	6,3	62,5
Ni (el.).....	14,0	37,5	5,25	12,5	14,5

(ol.) = ricinoléate (el.) ricinelaïdate.

Notons d'abord que la comparaison des ricinoléates et des ricinelaïdates ne porte pas sur un nombre suffisant de cas pour permettre une conclusion certaine.

(1) Cette expérience a été faite avec seulement 25 gr. de ricinelaïdate de zinc.

Dans le cas des ricinoléates et ricinelaïdates de baryum et de sodium, on trouve dans cette fraction des quantités d'oxyethers nettement plus élevées que dans le cas des ricinelaïdates de zinc et de nickel. Ceux-ci fournissent moins d'acides, possédant 3 atomes d'oxygène dans la molécule. On peut d'après le rendement en acide cétonique classer les métaux étudiés dans l'ordre suivant :

Ba, Ni, Na, Zn.

Il est important de noter qu'en rangeant ces métaux suivant leur électropositivité, on obtient le tableau suivant :

	Tension normale	Rendement en acide cétonique
<i>Na</i>	— 2,82	6,3
<i>Ba</i>	— 2,75	16,5
<i>Zn</i>	— 0,77	3,3
<i>Ni</i>	— 0,288	12,5

En ne considérant que les métaux divalents, on voit qu'en passant du baryum au zinc, le rendement décroît et croît de nouveau en passant du zinc au nickel. De ce fait l'action des deux métaux *Ba* et *Ni* est susceptible de s'interpréter de façons différentes.

La différence entre le sodium et le baryum peut s'expliquer en considérant les quantités importantes d'acide oxystéarique formées qui peuvent limiter ou masquer la formation de l'acide cétoستearique. On peut également penser que la valence et le poids moléculaire du métal ont une influence sur le rendement de la transposition.

3° Fraction résiduelle des éthers.

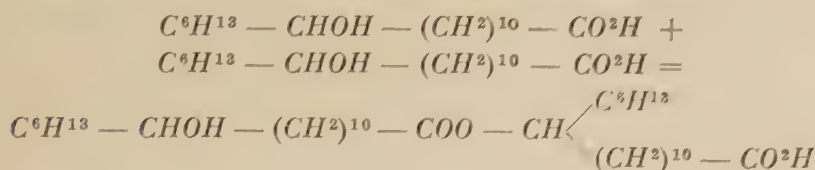
Cette fraction après une pyrolyse assez poussée du sel étudié a toujours été importante, supérieure à la moitié du poids total des éthers, et en représentait même les trois quarts dans le cas du zinc.

L'indice de saponification se maintient aux environs de 260 dans le cas des ricinoléates et ricinelaïdate de sodium et de baryum.

Cette fraction a en général un indice d'acétyle notable représentant des proportions d'oxystéarate de méthyle comprises

entre 12,5 et 25 %. Mais ces chiffres ne représentent qu'une partie des oxy-acides contenus dans cette fraction. En soumettant pendant 3 heures une fraction résiduelle, dont l'indice d'acétyle correspond à 18 % d'oxystéarate, à l'action de l'alcool méthylique bouillant contenant 1 à 2 % d'acide chlorhydrique, on obtient finalement un produit paraissant contenir 24 % d'oxystéarate de méthyle.

J'ai cherché à déterminer si la formation de ces fractions indistillables devait être imputée à la seule réaction :



A la suite d'une expérience sur le ricinolaïdate de baryum à 280°, la fraction résiduelle, représentant 60 % du poids total des éthers, a été étudiée en ce sens. On a obtenu les résultats suivants :

Equivalent de saponification : 260.

Pourcentage d'oxystéarates d'éthyle : 14,5 %.

Dosage de O CH³ par la méthode de Zeisel : 0 gr. 2688 de substance donnent 0 gr. 1712 d'iodure d'argent.

En supposant la substance formée uniquement de composés contenant un seul groupe — O CH³ par molécule, le poids moléculaire moyen, déduit de cette mesure, serait de l'ordre de 369.

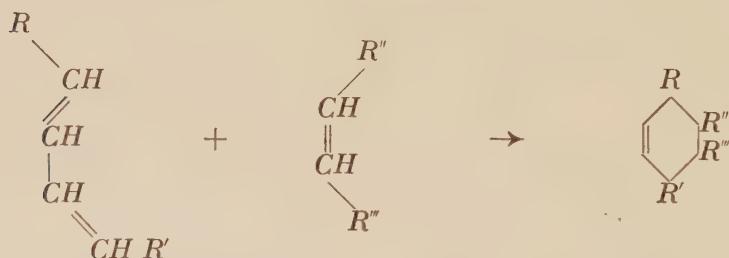
POIDS MOLÉCULAIRE : par cryoscopie dans l'acide acétique, on a obtenu les résultats suivants :

1 ^{re} série :		Extrapolation à la concentration 0	
C.	T.	P. M.	
2,45	0,175	545	} 525
5,80	0,385	590	
11,60	0,700	640	
2 ^e série :			
3,9	0,28	540	} 505
7,55	0,52	567	
13,85	0,865	625	

La moyenne de ces deux déterminations est 515 = 10. La

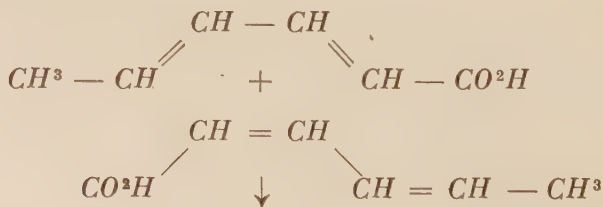
fonction alcool de l'acide ricinoléique ou de l'acide oxystéarique n'intervient que pour une part dans la formation de ces produits condensés. Il faut faire intervenir un autre mode de condensation, par formations de liaisons $\geq C - C \leq$ entre deux molécules.

En étudiant la décomposition pyrogénée de l'huile de ricin, M. BARBOT (1) a montré que les produits visqueux qui apparaissent en fin de distillation sont constitués par des glycérides d'acides polylinoléiques. Ces derniers résultent de la condensation des produits de déshydratation de l'acide ricinoléique suivant la réaction de DIELS :



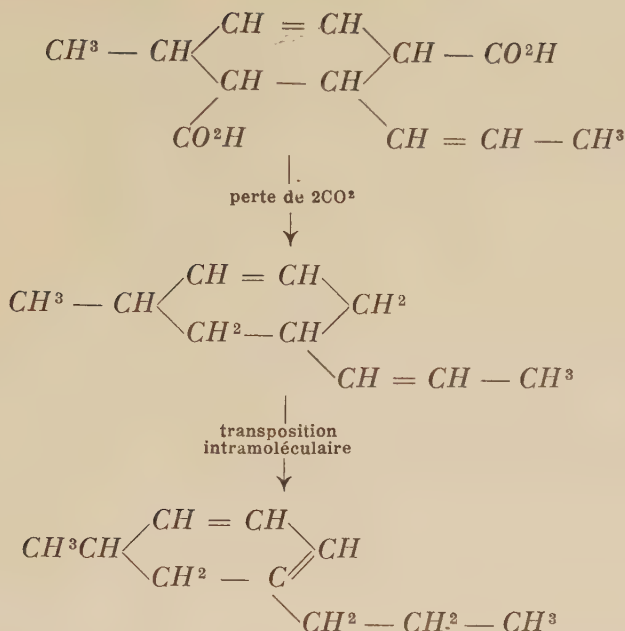
La facilité avec laquelle cette réaction s'effectue dépend d'ailleurs de la nature des radicaux R R' R'' et R''' . DIELS (2) a montré qu'elle est à peu près quantitative quand on fait réagir l'anhydride moléique sur un corps à doubles liaisons conjuguées.

Dans le cas des sels d'acide possédant deux doubles liaisons conjuguées, KUHN et DEUTSCH (2) ont récemment montré que les sels de baryum des acides du type $R CH = CH - CH = CH - CO^2H$ donnaient par distillation sèche un mélange de carbures cyclaniques et benzéniques après la série de réactions :



(1) *Bull.*, 1933, **53**, 1155.

(2) *Ber.*, 65, 43-49 (1932).



Il y aura alors après cette saturation intra-moléculaire de la double liaison latérale, un échange d'hydrogène entre 3 molécules pour former un mélange de 2 molécules de *m.* ou *o.* propyl toluène et d'une molécule de *m.* ou *o.* méthyl-propyl-cyclohexane. C'est ce mélange que DOEBNER (1) affirmait être le diméthyl-tricyclooctane.

Il est donc probable que la polymérisation qui se produit au cours du chauffage du ricinoléate de baryum se fait suivant la réaction de DIELS entre les molécules d'acides linoléiques 9,11 provenant de la déshydratation de l'acide ricinoléique et tout corps à double liaison pouvant se trouver dans le mélange acide ricinoléique, acide $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$ non saturé provenant de la scission de la molécule, etc...

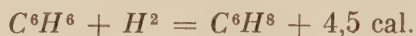
On peut de plus admettre que le dérivé du cyclo-hexène formé par cette réaction possède vraisemblablement les propriétés reconnues au cyclo-hexène lui-même par BOESEKEN et SILLEVIS (2) d'une part, ZELINSKII et PAVLOV (3) d'autre part. Ces

(1) *Ber.*, **35**, 2129 (1902 ; *Ber.*, **40**, 146 (1907).

(2) *Verslag. Akad. Wetenschappen*, **22**, 441-9 (1914). Cf. *C. A.*, **10**, 2345 (1914).

(3) *Ber.*, **66 B**, 1420-2 (1933).

auteurs ont montré qu'en présence de catalyseurs, le cyclo-hexène tendait, suivant la température, soit à se transformer en benzène et cyclo-hexane, soit à se déshydrogéner. D'autre part les chaleurs d'hydrogénation du benzène sont d'après ROTH (1) :



La chaleur d'hydrogénation d'une double liaison en chaîne droite est 31,5 cal. Pour les fonctions aldéhyde et cétone, la comparaison de quelques données thermochimiques fournies par les tables de LANDOLT m'a donné le chiffre de 20,5 cal. Il ressort de la comparaison de ces chiffres que le cyclo-hexène peut jouer un rôle de donneur d'hydrogène vis-à-vis d'un corps à double liaison éthylénique, tandis qu'en présence de cétones ce rôle paraît moins évident. Il n'est pas interdit de rapprocher ces possibilités de l'emploi qu'on fait de la tétraline comme agent hydrogénant.

Ce rôle de fournisseur d'hydrogène joué par les dérivés du cyclo-hexène peut servir à expliquer la formation d'acide oxy-stéarique $C^{18}H^{36}O^3$ au cours de la décomposition thermique des ricinoléates.

(1) *Liebigs Ann.*, **407**, 145 (1914-15).

CHAPITRE IV

Nous avons vu quelques-unes des réactions suivant lesquelles se transforme l'acide ricinoléique quand on chauffe ses sels, principalement alcalins, ou alcalino-terreux.

On notera d'abord que la scission de la molécule ne se fait pas au même point que celle qui se produit dans la décomposition thermique de l'huile de ricin. Ainsi, suivant les conditions, c'est tantôt l'une tantôt l'autre de ces réactions qui se produit. On ne peut prétendre qu'il s'agit de la décomposition de deux formes différentes de l'acide ricinoléique. Comment l'orientation se fait-elle ? A ma connaissance aucune explication satisfaisante n'a été trouvée. J'essaierai plus loin d'en fournir une.

Une autre réaction intéressante à noter est la transformation de l'acide ricinoléique en acide cétonique isomère. Ici ni le nombre ni la nature des atomes de la molécule ne sont modifiés. Seule leur disposition a changé. Suivant quel processus ? C'est ce que je me propose de rechercher au cours de ce chapitre.

On peut expliquer une isomérisation de plusieurs façons différentes :

1° En supposant que tout se passe à l'intérieur de la molécule, qui se modifie en plusieurs stades, si la transformation est compliquée ou si elle affecte des points éloignés de la molécule.

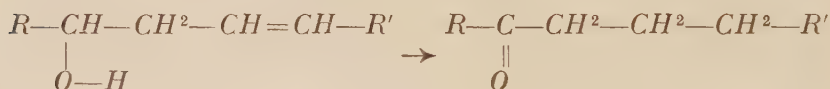
2° En faisant intervenir des agents extérieurs à la molécule qui viennent prendre les atomes en un point pour les transporter en un autre. Une telle conception, comme la précédente, a parfois le défaut de faire naître des possibilités qui ne se réalisent pas dans l'expérience et qu'on est souvent embarrassé d'éliminer sans l'aide d'hypothèses nouvelles plus ou moins arbitraires.

3° On peut enfin, faire intervenir des agents catalyseurs qui forment avec la molécule des combinaisons transitoires dans lesquelles le déplacement des atomes est plus facile.

Une théorie récente, due notamment à LOWRY (1), d'une part, PRÉVOST et KIRRMANN (2) de l'autre, permet d'expliquer de façon simple nombre de phénomènes de chimie organique. Déduite à la fois de l'hypothèse de l'octet de Langmuir et de la distinction entre la covalence et l'électrovalence, elle explique les réactions de la chimie organique par la formation d'ions mono ou multi-polaires, sans exclure toutefois les processus d'addition. On peut admettre qu'elle fournit l'image la plus proche de la réalité et en même temps la plus aisée à manier que nous puissions nous faire à l'heure actuelle de la molécule organique et de son aptitude à réagir. En raison de ces avantages, j'aurai l'occasion d'y faire appel au cours de ce chapitre.

La transformation de l'acide ricinoléique en acide ricinique peut se résumer ainsi :

Deux atomes d'hydrogène empruntés à l'atome portant l'oxhydre alcoolique viennent saturer la double liaison éthylénique



Une telle réaction est exothermique : l'hydrogénation d'une double liaison éthylénique en chaîne droite dégage 31,5 calories tandis que celle d'une double liaison cétonique ou aldéhydique n'en dégagerait que 20,5. La différence entre ces deux chiffres représente la chaleur dégagée par la réaction ci-dessus. Elle est de même ordre de grandeur que la différence des chaleurs de combustion de l'alcool allylique (442,4) et du propanal (434,7).

La transposition de l'alcool allylique en propanal a été signalée pour la première fois par SABATIER et SENDERENS (3) qui, faisant passer les vapeurs d'alcool allylique sur du cuivre réduit, entre 180 et 300°, obtenaient jusqu'à 50 % d'aldéhyde propylique, avec une petite quantité d'hydrogène et une petite dose d'aldéhyde acrylique ou acroléine. Ils y voyaient une réaction en deux temps. A côté de l'alcool allylique, ses homologues ont été étu-

(1) *Bull.*, **35**, 815-37 et 905-21 (1924).

(2) *Bull.*, **49**, 194-243 et 1309-1360 (1931).

(3) *C. R.*, **136**, 983 (1903).

diés dans de mêmes conditions par DELABY et DUMOULIN (1). Ils ont pu constater qu'ils se transformaient en donnant avec d'excellents rendements les cétones correspondantes. La transformation a lieu aussi bien dans le vide qu'à la pression atmosphérique et plus facilement sur le nickel que sur le cuivre. En présence de noir de palladium le vinyl-éthyl-carbinol se transformerait même à froid en diéthylcétone, avec dégagement de chaleur (2).

En présence d'hydrogène, la même transformation se produit quand même à 195-200° sur du nickel réduit. Ici on peut toutefois penser qu'il s'agit d'une réaction en deux temps : hydrogénation de la double liaison, suivi d'une déshydrogénation de la fonction alcool. Ce qui permet de penser qu'il en est ainsi, c'est qu'à 160° déjà, l'action de l'hydrogène sur l'acroléine produit uniquement du propanal.

Mais hors de la présence d'hydrogène pouvait-on penser qu'il puisse y avoir réhydrogénation presque quantitative de l'acroléine d'abord formée. Une étude récente de F. H. CONSTABLE (4) a montré que, contrairement aux vues de SABATIER et SENDE-RENS, la transformation de l'alcool allylique en acroléine était une vraie isomérisation. Il n'est pas sans intérêt de suivre sa démonstration. Si sur un même catalyseur on fait passer différents alcools primaires, les vitesses de déshydrogénation sont sensiblement les mêmes. D'autre part si la vitesse de passage des vapeurs d'alcool allylique est assez forte pour que la concentration des produits résultants soit négligeable, on ne peut guère concevoir que l'acroléine sera réhydrogénée en proportion importante. Or on observe ceci :

- 1° la vitesse de formation de l'acroléine aux différentes températures est, aux erreurs d'expériences près, égale à celle de l'éthanal à partir de l'alcool éthylique ;
- 2° la vitesse de formation du propanal est, suivant la température, de 4 à 7 fois celle de l'acroléine ;

(1) *C. R.*, **180**, 1277-9 (1925).

(2) R. DELABY, *C. R.*, **182**, 140-2 (1926).

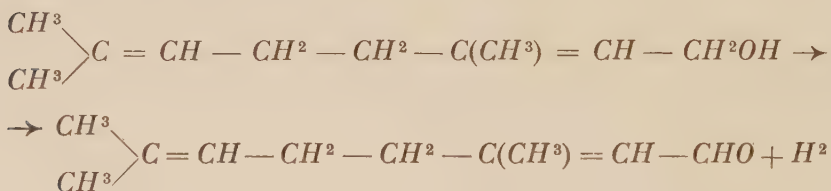
(3) DOURIS, *C. R.*, **157**, 55-7 (1913).

(4) *Proc. Roy. Soc. (London)*, **113** A, 254-8 (1926).

3° le coefficient de température de la 1^{re} réaction est plus fort que celui de la 2^e (1/5 et 1/6 respectivement).

La transformation de l'alcool allylique en propanal peut également prendre place en présence d'autres catalyseurs que le cuivre ou le nickel réduits (1). A 350° elle a lieu au contact de divers oxydes, tels que la Zircone, les oxydes d'Uranium et de tungstène, la thorine et l'alumine. Il faut, il est vrai, une température plus élevée que dans les cas précédents.

Enfin l'action de la chaleur en présence de cuivre réduit sur des alcools éthyléniques autres que les homologues de l'alcool allylique produit parfois des résultats inattendus ; dans le vide, le géraniol est facilement déshydrogéné en citral sur le cuivre réduit maintenu à 200°



Il est possible que ce soit en raison même du fait que l'un des carbones doublement liés soit totalement substitué que l'isomérisation n'a pu avoir lieu.

Le même auteur a réussi à obtenir dans les mêmes conditions l'undécanal à partir de l'alcool undécylénique :



La place plus ou moins éloignée de la double liaison ne serait pas un obstacle à la transposition.

En résumé on a pu voir que pour que ces réactions puissent se produire, il était nécessaire d'opérer à des températures assez élevées, supérieures à 180° en présence de catalyseurs. En ce qui concerne l'acide ricinoléique, sa transposition a lieu à une température d'au moins 250° et la nature du métal avec lequel il est lié n'est pas indifférente, comme nous l'avons vu. Tout se passe comme s'il était nécessaire de porter la molécule d'alcool éthy-

(1) P. SABATIER et BONASUKE KUBOTA, *C. R.*, **173**, 20 (1921).

(2) BOUVEAULT, *Bull.* (4), **3**, 123 (1908).

lénique à un niveau d'énergie plus élevé avant qu'elle puisse se transformer, de lui faire prendre une forme intermédiaire instable.

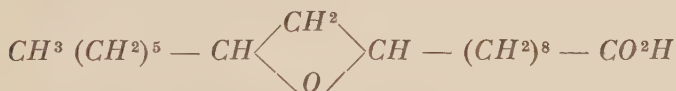
Il est peut-être nécessaire d'examiner la possibilité que l'acide ricinique se soit formé par déshydrogénation de l'acide oxystéarique dont la présence avait été constatée dans les produits de la décomposition thermique des ricinoléates. Il n'est pas possible que cette déshydrogénation, en raison de la température relativement basse, se soit produite de façon endothermique. Il faut faire intervenir un composé déshydrogénant. Le plus indiqué paraît être un corps à fonction éthylénique. Or une réaction bimoléculaire telle que :



dépend de la rencontre de deux molécules et présente une probabilité bien moindre que le déplacement des deux atomes d'hydrogène à l'intérieur de la même molécule.

Peut-on expliquer ce déplacement par la formation d'un composé intermédiaire hétérocyclique ? Cette idée est due à M. BARBOT. Dans un mémoire présenté à la Société chimique (1), il faisait rentrer la transformation de l'acide ricinoléique dans un système tendant à expliquer nombre de réactions de la chimie organique par la formation comme composés intermédiaires, de β -époxydes.

C'est ainsi que l'acide ricinoléique devait former d'abord l'acide 10-12 époxystéarique :



lequel devait se scinder de diverses façons pour donner les produits de décomposition si divers de l'acide ricinoléique. Dans le cas présent l'ouverture du cycle suivi du déplacement d'un atome d'hydrogène donnait l'acide ricinique, suivant une réaction analogue à la transposition des homologues de l'oxyde d'éthylène.

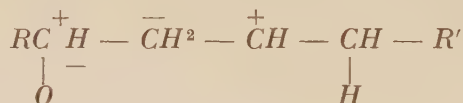
Ici on peut déjà formuler une objection : On ne conçoit pas

(1) *Bull.* (5), 2, 1438-53 (1935).

a priori comment l'ouverture du cycle pourrait donner un seul acide cétonique. On en peut prévoir deux, où la fonction cétone sera située soit en 12 soit en 10. Dans le cours de mon travail je n'ai rencontré aucun fait permettant de croire à l'existence du deuxième de ces acides. En particulier la facilité avec laquelle le ricinate de méthyle se laissait purifier, pour fondre à la même température qu'un produit de constitution indiscutable préparé par voie de synthèse est en contradiction avec l'existence de ce deuxième acide. Ce dernier ne se serait pas laissé éliminer facilement par une simple recristallisation.

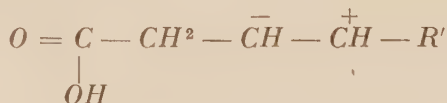
Ce n'est pas la seule objection qu'il soit possible de faire.

On pourrait se demander pourquoi le cycle $\text{—CH} \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH—}$ se formerait plutôt que le cycle tétra-hydrofuranique. Suivant M. BARBOT la formation du cycle serait précédée de l'apparition de l'ion bipolaire



« dans lequel la polarité des atomes de carbone 3 et 4 implique que la cyclisation porte sur le carbone 3 ».

Cette affirmation est contredite par l'expérience. Pour ne citer qu'un exemple, on sait que les γ -lactones se forment à partir des acides β -éthyléniques et non les β -lactones, ce qui implique que la polarisation de la double liaison ne se fait pas nécessairement comme dans le schéma ci-dessus et qu'on peut également admettre l'orientation :



On peut aussi faire remarquer que la préparation de l'oxyde de triméthylène est délicate et se fait avec d'assez mauvais rendements. Comment prétendre dans ces conditions qu'il puisse se former spontanément ?

Enfin on peut se demander si la déshydratation des β -glycols peut servir à justifier ce mécanisme. Si, passant outre l'objection précédente, on admettait que le départ d'une molécule d'eau

Un mécanisme faisant intervenir la formation d'un composé intermédiaire β -époxyanique doit donc être écarté. De toute façon si l'on admettait que la formation d'un ion bipolaire précède celle du composé hétérocyclique, pourquoi ne pas s'en tenir à ce premier stade. Il peut tout aussi bien expliquer la réaction et même les modifications connues que subit la molécule d'acide ricinoléique.

Mais même ainsi il me paraît encore insuffisant, car il ne rend pas compte de la différence entre les réactions de décomposition de l'huile de ricin d'une part et des ricinoléates alcalins en présence ou non d'un excès de base de l'autre.

La transformation de l'acide ricinoléique ayant lieu alors que, acide faible, il est uni à une base forte, on peut se demander si la comparaison avec des cas où la présence d'un alcali catalyse le déplacement d'une double liaison ne pourrait pas fournir une explication.

Suivant les idées de LOWRY (1), les réactions qui se ramènent au déplacement d'un atome d'hydrogène sont catalysées par la présence soit comme solvant, soit dans la solution, d'un composé amphotère, capable à la fois de fournir et de recevoir des ions hydrogène H^+ . C'est le cas notamment de l'eau, des solutions alcalines en présence d'acides faibles. La température à laquelle une telle réaction se fera dépend de la facilité d'ionisation du composé considéré. C'est ainsi que la mutarotation du nitro camphre, qui peut s'expliquer de cette façon, a lieu à température ordinaire.

Comme exemples de réactions de cet ordre se produisant plus difficilement on peut citer l'isomérisation des dérivés allylés du benzène en dérivés iso-allylés, celle des acides β -éthyléniques en acides α -éthyléniques (2), celle des acides éthyléniques possédant un noyau benzénique en γ (3) qui ont lieu, en présence des solutions alcalines plus ou moins diluées, à des températures supérieures ou égales à 100°.

On peut déjà remarquer que d'après M^{me} RAMART-LUCAS et M^{me} AMAGAT (4) la transposition de l'allyl-benzène et de ses

(1) *Activation et structure des molécules*, p. 219-232 (1928).

(2) FITTIG, *Lieb.-Ann.*, **283**, 60 (1894).

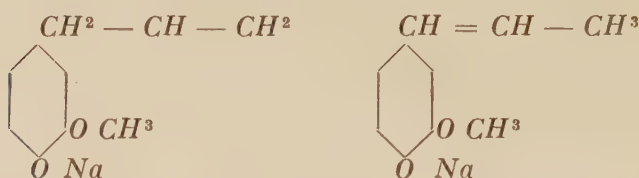
(3) BOUGAULT, *C. R.*, **164**, 633-6 (1917).

(4) *C. R.*, **188**, 638 (1929).

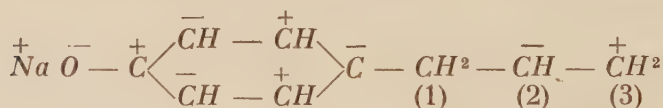
dérivés s'observe en contact d'agglomérés de terre d'infusoires entre 400 et 500°, ce qui met en relief le rôle catalytique joué par les solutions alcalines.

Nous allons examiner ici deux cas particuliers qui me paraissent intéressants.

En premier lieu, l'isomérisation de l'Eugénol en isoeugénol

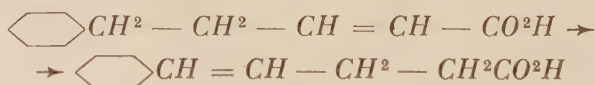


La réaction se faisant en solution alcaline, il s'ensuit que l'on a affaire au dérivé sodé. L'ionisation se fait de la façon suivante :



Le 1^{er} carbone de la chaîne aura une polarité induite positive et s'ionisera en perdant un ion H^- négatif. C'est dans ces conditions que se fera la transposition. Si la double liaison de la chaîne latérale s'ionisait autrement, le départ de l'hydrogène sous forme d'ion positif ou négatif en serait contrarié.

L'action des solutions alcalines sur l'acide phényl-5 pentène-2 oïque étudiée par BOUGAULT (1) présente un intérêt similaire. Chauffé entre 100 et 170° dans une lessive de soude diluée au 1/3, cet acide se transpose partiellement en acide phényl-5 pentène-4 oïque ; en même temps il se transforme en acide phényl-5-oxy-3 pentanoïque.



L'oxyacide peut difficilement être regardé comme produit intermédiaire. Pour admettre ce point de vue, il faudrait que la formation du γ -oxyacide ait été également constatée.

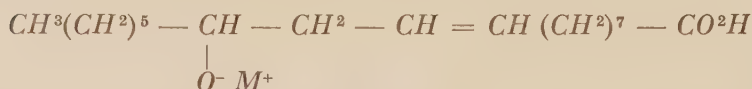
Si la formation de l'acide phényl-5 pentène-3-oïque n'a pas

(1) C. R., 152, 196 (1911).

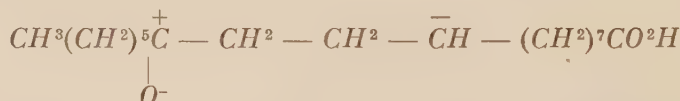
Dans la décomposition thermique des sels de l'acide ricinoléique, il y aura échange partiel du métal entre la fonction acide et la fonction alcool.

Ce fait seul détermine la différence des décompositions de l'acide ricinoléique, suivant qu'il se trouve sous forme de sel ou de glycéride.

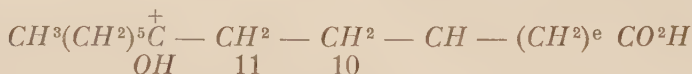
Nous voyons d'abord que grâce à l'action du métal, la molécule d'acide ricinoléique prendra la forme :



Simultanément le C porteur de la fonction alcool perdra un ion H^- qui viendra se fixer sur le carbone de la double liaison polarisée positivement. On aura l'ion tripolaire :



Un ion H^+ fourni par le milieu où se passe la réaction se fixera soit sur le carbone négatif soit sur l'oxygène. Dans le 1^{er} cas on aura l'acide cétonique. Dans le 2^e cas l'ion bipolaire :



qui se scindera entre les carbones 10 et 11 en donnant la méthyl-héxyl-cétone et un acide éthylénique à 10 atomes de carbone :



C'est en effet un schéma assez général des réactions de scission que l'apparition préalable d'un ion bipolaire, ou si l'on préfère d'un radical à deux valences libres disposées en 1-4, comme l'indique CRIEGÉE (1) dans un récent mémoire.

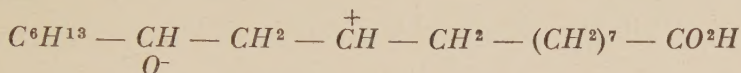
En présence d'un excès d'alcali, la réaction se fait d'une manière analogue. La formation d'acide sébacique s'explique par la

(1) *Ber.*, **68**, 665 (1935).

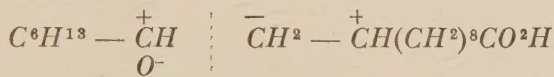
polarité positive prise par le carbone 10 au moment de la scission, qui le rend susceptible de fixer un ion $(OH)^-$.

Quand on a affaire à l'huile de ricin ou aux éthers sels, la réaction peut être totalement différente.

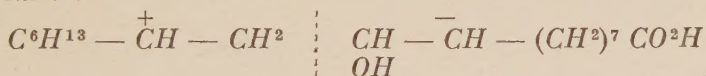
La fonction alcool s'ionisera plus difficilement, le milieu n'étant pas capable d'absorber les ions H^+ comme dans le cas précédent. Il faudra chauffer davantage pour obtenir la décomposition. M. BARBOT (1) indique la température minimum de 285-290°. L'ion H^+ ne restera pas longtemps libre. Pour une orientation convenable de la double liaison il se fixera sur le carbone polarisé négativement, et on pourra avoir l'ion bipolaire :



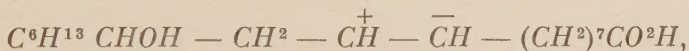
déjà cité plus haut et qui scindera entre les carbones 11 et 12 en donnant l'œnanthol et l'acide undécylénique :



La formation d'une petite quantité d'octène signalée par BARBOT (2) peut s'expliquer par une ionisation basique de la fonction alcool, aboutissant pour une part à la formation de l'ion bipolaire :



Dans ce qui précède j'ai supposé que l'ionisation de la double liaison se faisant dans le sens suivant :



l'orientation inverse n'est pas impossible, mais les réactions auxquelles elle aboutit sont difficiles à définir. La coexistence de ces deux ionisations possibles peut expliquer le mauvais rendement des décompositions thermiques de l'huile de ricin, ou des ricinoléates sans compter la déshydratation possible de la molécule.

(1) *Bull.* (5) 2, 902 (1935).

(2) *Loc. cit.*, p. 907.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Polarité des molécules et ses rapports avec l'adsorption

Vu et approuvé :

Paris, le 16 mars 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

